

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日: 2003. 12. 19

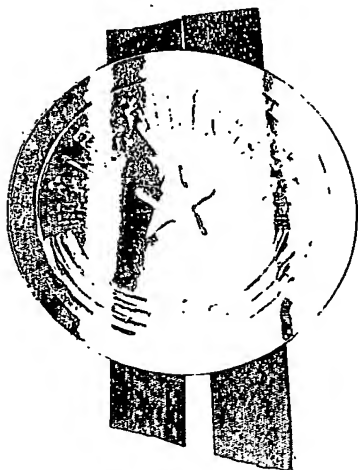
申 请 号: 2003101040864

申 请 类 别: 发明

发明创造名称: 快速分离测量 ^{31}Ar 的方法及系统

申 请 人: 中国工程物理研究院核物理与化学研究所

发明人或设计人: 李伟、王红侠、段荣良、卞直上、向永春、何美英、龚建



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王荣川

2005 年 1 月 11 日

权利要求书

- 1、一种快速分离测量 ^{37}Ar 的方法，其特征在于依次包括下列步骤：
 - 1) 采样：通过针管采样器采集土壤气体样品；
 - 2) 除杂：采集土壤气体样品经室温分子筛柱除掉 H_2O 和 CO_2 ；再通过室温除氧器除掉 O_2 ；
 - 3) 分离：除杂后的气体样品进入放置在 $-170\sim-185^\circ\text{C}$ 的环境中的采样柱，被吸附；用 He 气流洗采样柱，使弱吸附的 Ar 、部分 N_2 和微量 O_2 脱离采样柱，进入放置在液氮温度环境下的分子筛收集柱；
 - 4) 纯化：取出收集柱，加热、通 He 气流洗；使弱吸附的 Ar 、部分 N_2 和微量 O_2 脱离收集柱，进入约 -50°C 的纯化柱进行色谱分离；色谱分离后的 Ar 和微量 O_2 经室温催化除氧柱除去微量 O_2 ，出来的 Ar 进入制备色谱仪进行进一步纯化；
 - 5) Ar 总量测定：利用热导检测器测定收集的 Ar 总量；
 - 6) Ar 收集：用置于液氮环境下的活性炭收集柱收集热导检测器尾气中的 Ar ，将活性炭收集柱加热，解析出来的 Ar 气收集到计数管中；
 - 7) ^{37}Ar 活度测量：按比例向计数管充入工作气体甲烷，进行放射性 ^{37}Ar 的活度测量。
- 2、一种采用权利要求 1 所述方法的 ^{37}Ar 快速分离测量系统，其特征在于：

包括用于被测气体取样的取样单元、用于被测气体的分离纯化提取以及稳定 Ar 收集产额测定的分离纯化单元、用于提取的被测气体 ^{37}Ar 的放射性活度测量的测量单元和采用计算机及软件对上述三个单元的工作过程进行控制的控制单元；取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元依次连接；控制单元分别与取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元连接。
- 3、根据权利要求 2 所述的 ^{37}Ar 快速分离测量系统，其特征在于：所述的取样单元为针管取样器，针管取样器采用金属或合金管材制成，针尖部分为锥形，针尖部分表面设有小孔，针管取样器尾部密封，在靠近针管尾部处设置有用于连接抽气泵的管道接头。
- 4、根据权利要求 2 所述的 ^{37}Ar 快速分离测量系统，其特征在于：所述的分离纯化单元包括依次连接的用于所采集气体中 O_2 去除的室温除氧器；用于收集气体并利用温度的差异进行 Ar 的初分离、置于低温环境中的采样柱；用于收集弱吸附的 Ar 、部分 N_2 和微量 O_2 的放置在液氮温度环境下的分子筛收集柱；用于 Ar 、 N_2 分离的色谱纯化柱；用于微量 O_2 去除的室温催化除氧柱；用于 Ar 进一步纯化和总量测定的热导检测器；用于收集色谱纯的 Ar 的活性炭收集柱；用于收集 Ar 并进行 ^{37}Ar 放射性测量的计数管；所述的分离纯化单元还包括用于热导检测器载气和流洗色谱柱的 He 气源；以及用于 ^{37}Ar 放射性测量工作气体的甲烷气源。
- 5、根据权利要求 2 所述的 ^{37}Ar 快速分离测量系统，其特征在于：放射性测量单元包括放置在屏蔽室中的计数管；以及用于测量 ^{37}Ar 放射性活度的内充气式正比计数器。

6、根据权利要求 2 所述的 ^{37}Ar 快速分离测量系统，其特征在于：控制单元采用计算机及软件，软件包括以下功能

系统初始化；

对涉及的传感器信号、色谱检测器信号和放射性测量信息进行采集、处理，并给出数据结果；

对系统电磁阀进行控制；

对所有输入传感器的信号参数进行预置、修改、实时显示、超限报警。

说明书

快速分离测量 ^{37}Ar 的方法及系统

1、技术领域

本发明属于地下核试验现场视察的核查方法和装置领域，具体涉及一种快速分离测量 ^{37}Ar 的方法及系统。本发明适用于全面禁止核试验条约中现场视察的放射性核素核查。

2、背景技术

核试验现场视察是全面禁止核试验条约 (CTBT) 核查机制的一种方式，它包括地震监测、放射性核素监测、水声、次声监测等技术手段，其中放射性核素监测可能是现有核查手段中最有效可靠的。核爆炸后在相当一段时间内可被监测到的气体放射性核素主要有： ^{37}Ar 、 $^{131,131\text{m}}\text{Xe}$ 、 $^{133,133\text{m}}\text{Xe}$ 、 ^{135}Xe 、 ^{85}Kr 和 T 等。 Xe 的同位素活度及其探测灵敏度高，但半衰期短，核查持续时间短； ^{85}Kr 和 T 半衰期太长，不能判断是否是新进行的核试验，也就不适用于有核国家的核查。 ^{37}Ar 作为地下核爆炸的特征中子活化产物，具有半衰期适中，天然本底低等特点，它可以在核爆炸后 60 天或更长时间内实施有效的核查。

地下核试验产生的 ^{37}Ar 气体通过土壤裂隙 (缝) 向地面泄漏，并被稀释，从地下到地面大气形成一个浓度梯度。然而，它在土壤气体中的含量仍很低，核查中无法直接测量土壤气体样品来探测其放射性，必须将 ^{37}Ar 从土壤气体样品中分离出来，然后纯化、浓集，制成放射性测量源，用核物理测量装置测定其放射性活度。其中从大体积土壤气体样品中分离纯化 ^{37}Ar 和提高 ^{37}Ar 的测量灵敏度是利用 ^{37}Ar 进行放射性核素核查的技术难点。目前，国际上还没有合适的从土壤气体样品中分离纯化 ^{37}Ar 及其测量的方法，也没有一套适合现场视察的 ^{37}Ar 核查系统。低活度的 ^{37}Ar 的测量方法目前只有瑞典有所报道，即取环境水样，采用 X 射线测量方法，将测量源置于地下的屏蔽体中测量，最低监测浓度可达到 1mBq/m^3 。但是，它不适宜于现场视察。

3、发明内容

本发明的目的是提供一种从土壤气体样品中快速分离测量 ^{37}Ar 的方法，以及应用此方法检测核爆炸特征放射性产物 ^{37}Ar 的快速测量系统。

本发明的从土壤气体样品中快速分离测量 ^{37}Ar 的方法是通过下述的步骤实现的。

- 1) 采样。通过针管采样器采集土壤气体样品；
- 2) 除杂。采集土壤气体样品经室温分子筛柱除掉 H_2O 和 CO_2 ；再通过室温除氧器除掉 O_2 ；
- 3) 分离。除杂后的气体样品进入放置在 $-170\sim-185^\circ\text{C}$ 的环境中的采样柱，被吸附；用 He 气流洗采样柱，使弱吸附的 Ar 、部分 N_2 和微量 O_2 脱离采样柱，载带进入放置在液氮温度环境下的分子筛收集柱；
- 4) 纯化。取出收集柱，加热、通 He 气流洗；使 Ar 、部分 N_2 和微量 O_2 脱离

收集柱，进入约-50℃的纯化柱进行色谱分离；色谱分离后的Ar和微量O₂经室温催化除氧柱除去微量O₂，出来的Ar进入热导检测器获得进一步纯化；

5) Ar总量测定。利用热导检测器测定收集的Ar总量。

6) Ar收集。用置于液氮环境下的活性炭收集柱收集热导检测器尾气中的Ar，将活性炭收集柱加热，解析出来的Ar气收集到计数管中；

7) ³⁷Ar活度测量。按比例向计数管充入工作气体甲烷，进行放射性³⁷Ar的活度测量。

快速分离测量³⁷Ar的系统包括取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元和控制单元四部分。其中取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元依次连接，然后控制单元与另外三个单元相连接，通过软件与计算机来控制整个系统的操作、测量和数据采集。

取样单元采用针管取样器，将金属或合金管材制成类似“针管”形式，针尖部分为锥形，表面设有密集分布的小孔，针管尾部密封，在靠近针管尾部处设置有管道接头，用于连接抽气泵。

采样前，将取样器插入地下，与地面交界处采取屏蔽措施隔绝地面空气混入；采样时，土壤气体在压缩泵的作用下通过取样器、过滤器，经流量计和除水、除氧器进入低温采样柱。

分离纯化单元包括依次连接的用于所采集气体中O₂去除的室温除氧器；用于收集气体并利用温度的差异进行Ar的初分离、置于低温环境中的采样柱；用于收集弱吸附的Ar、部分N₂和微量O₂的放置在液氮温度环境下的分子筛收集柱；用于Ar、N₂分离的色谱纯化柱；用于微量O₂去除的室温催化除氧柱；用于Ar进一步纯化和总量测定的热导检测器；用于收集色谱纯的Ar的活性炭收集柱；用于收集Ar并进行³⁷Ar放射性测量的计数管；所述的分离纯化单元还包括用于热导检测器载气和流洗色谱柱的He气源；以及用于³⁷Ar放射性测量工作气体的甲烷气源。

分离纯化单元利用气固色谱分离原理，进行Ar的分离纯化提取。采样时，用一个置于液氮环境中的分子筛柱收集低温采样柱出口气体，利用温度的差异进行Ar的初分离，直至采样结束。加热分子筛收集柱，解析气体用He载气流洗。用大容量制备色谱方法，对解析气体在纯化柱内进行Ar、N₂二级分离，纯化柱出来气体经进一步除氧，进入热导检测器测定稳定Ar的收集量，并用活性炭收集柱收集色谱纯的Ar；将收集的Ar气体加热解析到计数管中，充入甲烷气体作为工作气体。

分离纯化单元利用从土壤气体样品中提纯Ar的方法，建立了³⁷Ar的分离纯化提取流程。

放射性测量单元包括放置在屏蔽室中的计数管；以及用于测量³⁷Ar放射性活度的内充气式正比计数器。

放射性测量单元采用内充气式正比计数装置测量³⁷Ar的放射性。通过采用大体积计数管增大样品量以及采取反符合和屏蔽措施降低测量本底，提高探测灵敏度。整个测量过程采用软件，只要启动软件从测量坪曲线，确定测量电压到调节电压，

显示测量结果都是自动完成。测量时，首先将计数管放入屏蔽室中，打开电源。启动测量软件，测量坪曲线，在此测量过程中，测量时间、电压增量可以通过软件设置；测量结束后，程序自动作出坪曲线（用图显示），给出坪长、坪斜。根据所测坪曲线，计算测量工作电压，测量系统自动调节电压到工作电压重新测量计数管中 ^{37}Ar 的活度（程序中有衰变、死时间、效率校正），并显示测量结果。测量结束，软件控制系统自动降低电压至零。

控制单元采用计算机及软件对取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元的样品采集、分离纯化过程进行控制。

控制单元采用计算机及软件，软件包括以下功能

系统初始化；

对涉及的传感器信号、色谱检测器信号和放射性测量信息进行采集、处理，并给出数据结果；

对系统电磁阀进行控制；

对所有输入传感器的信号参数进行预置、修改、实时显示、超限报警。

本发明快速分离测量 ^{37}Ar 的方法及系统可满足全面禁止核试验条约（CTBT）现场视察的需求，及其它环境场所中 ^{37}Ar 的快速分离测量。具有以下特点：

- a. 测量灵敏度高，测量本底为 0.5s^{-1} ， ^{37}Ar 最小探测浓度为 1Bq/m^3 ；
- b. 处理土壤气体量大，Ar的提取产额高、纯度高。如采集土壤气样品量200L时，Ar的提取产额为70%，纯度大于98%，其中 O_2 的含量小于0.1%；
- c. 工作效率高，从采样到给出测量结果，操作时间为2.5h左右；
- d. 各单元可采用车载形式，系统灵活机动，每天可完成2~3个地点的现场视察工作。

4、附图说明

图1是本发明的系统组成示意框图。

图2是本发明实施例的针管取样器的结构示意图。

图3是本发明实施例中的取样单元及分离纯化单元工艺流程示意图。

图中 31 为针管，32 为接头，33 为针尖，1 为针管取样器，2 为过滤器，3 为压缩泵，4 为气体质量流量计，5 为除水柱，6 为除氧器，7 为采样柱，8 为分子筛收集柱，9 为纯化柱，10 为活性炭收集柱，11 为计数管，12 为催化除氧柱，13 为真空泵，14 为热导检测器，15 为甲烷气体钢瓶，16 为氦气钢瓶，17~20 为压力传感器，21~22 为稳流阀，23~25 为稳压阀，S1~S4 为两通电磁阀，T1~T14 为三通电磁阀。

5、具体实施方式

下面结合附图详细描述本发明快速分离测量 ^{37}Ar 的方法及系统具体实施过程。

本发明的从土壤气体样品中快速分离测量 ^{37}Ar 的方法是通过下述的步骤实现的。

- 1) 采样。通过针管采样器采集土壤气体样品；

2) 除杂。采集土壤气体样品经室温分子筛柱除掉 H_2O 和 CO_2 ；再通过室温除氧器除掉 O_2 ；

3) 分离。除杂后的气体样品进入放置在 $-170 \sim -185^\circ C$ 的环境中的采样柱，被吸附；用 He 气流洗采样柱，使 Ar 、部分 N_2 和微量 O_2 脱离采样柱，进入放置在液氮温度环境下的分子筛收集柱；

4) 纯化。取出收集柱，加热、通 He 气流洗；使弱吸附的 Ar 、部分 N_2 和微量 O_2 脱离收集柱，进入约 $-50^\circ C$ 的纯化柱进行色谱分离；色谱分离后的 Ar 和微量 O_2 经室温催化除氧柱除去微量 O_2 ，出来的 Ar 进入热导检测器获得进一步纯化；

5) Ar 总量测定。利用热导检测器测定收集的 Ar 总量。

6) Ar 收集。用置于液氮环境下的活性炭收集柱收集热导检测器尾气中的 Ar ，将活性炭收集柱加热，解析出来的 Ar 气收集到计数管中；

7) ^{37}Ar 活度测量。按比例向计数管充入工作气体甲烷，进行放射性 ^{37}Ar 的活度测量。

图 1 中可以看出，快速分离测量 ^{37}Ar 的系统包括取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元和控制单元四部分。其中取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元依次连接，然后控制单元与另外三个单元相连接，通过软件与计算机来控制整个系统的自动操作、测量和数据采集。

图 2 为本发明实施例的针管采样器结构示意图。针管 31 部分采用不锈钢管，长 1.5m，直径 30mm，针尖 33 长 25cm，表面设有致密小孔，针管尾部密封，距针尾 15cm 处设有一接头 32。

图 3 为本发明实施例的采样和分离纯化工艺流程示意图。

本发明具体工作过程描述如下。

1) 准备阶段

打开真空泵 13，电磁阀 $S1$ 、 $T9$ 、 $T12$ 、 $T13$ 去电，电磁阀 $T1 \sim T11$ 加电，系统抽真空。将取样器 1 插入地下 1~1.5m 深，与地面交界处采取隔离措施隔绝地面空气混入。

2) 采样

关闭真空泵 13，停止抽真空。打开压缩泵 3，电磁阀 $S1$ 加电，进行采样。土壤气体在压缩泵 3 的作用下通过过滤器 2，除掉气体中的颗粒物，经气体质量流量计 4 显示采样量，然后依次通过室温除水柱（4AM.S）5 和除氧器（活性稀土金属混合物）6，进入冷阱（ $-180 \sim -185^\circ C$ ）中的分子筛（5AM.S）采样柱 7，土壤中的气体被吸附。当压力传感器 17 显示压力为 5kPa 时，电磁阀 $T3$ 去电，使采样柱 7 的出口气体进入液氮温度的分子筛（5AM.S）收集柱 8。等采样量达到 200L 时，电磁阀 $S1$ 去电，停止取样。

3) He 气流洗

打开 He 气钢瓶 16，调节稳压阀 23，使压力传感器 19 的显示压力为 460kPa，电磁阀 $S3$ 、 $T1$ 加电，调节稳流阀 21，用 He 气流洗采样柱 7，使采样柱 7 的柱前端气体在 He 的载带下进入液氮温度的分子筛收集柱 8。当压力传感器 17 显示压力为 100kPa 时，电磁阀 $S3$ 去电，流洗停止。电磁阀 $T3$ 加电。

4) 分离纯化准备

调节稳压阀 25, 电磁阀 T2 加电, 电磁阀 T5~T11 去电, 使 He 气流经纯化柱 9、催化除氧柱 (Pd 催化剂) 12、热导检测器 14 到活性炭收集柱 10, 当压力传感器 18 显示压力为 100kPa 时, 电磁阀 T9 加电, 使 He 气放空。

5) 分离纯化

电磁阀 T3、T4 去电。从液氮冷阱中将收集柱 8 取出, 加热到 200℃, 使 He 气载带吸附气体进入纯化柱 9 进行色谱分离, 出来的 Ar 气经催化除氧柱 12 除掉微量的 O₂, 进入热导检测器 14, 热导检测器 14 判断其色谱分离状况。将出来的 Ar 气收集在液氮温度下的活性炭收集柱 10 内。

6) 收集 Ar 气准备

电磁阀 T7、T8、T10、T11、S2 加电, 电磁阀 T9、T14 去电, 打开真空泵 13, 管路和计数管抽真空。

7) 收集 Ar 气充入计数管

关闭泵 13, 电磁阀 T7、T8、S2 去电。将活性炭柱 10 提出液氮加热解析, 解析气收集在计数管 11 内。打开甲烷气钢瓶 15, 加电电磁阀 S4, 调节稳流阀 22, 使甲烷气流经活性炭柱 10, 观察压力传感器 18 显示压力, 按比例向计数管 11 充入甲烷。

取样和分离纯化流程结束, 系统断电。

8) 放射性测量

取下计数管 11, 进行放射性测量。测量时, 打开内充气式正比计数器, 将正比计数管放入屏蔽室中。启动测量软件, 测量坪曲线, 自动作出坪曲线, 给出坪长、坪斜。根据所测坪曲线, 系统自动计算并调节到所需的工作电压, 进行 ³⁷Ar 的活度测量, 给出测量结果。

本发明也可用于局部区域大气中 ³⁷Ar 的分离纯化及活度测量, 以及其它要求快速分离测量 ³⁷Ar 的环境场所。

说明书附图

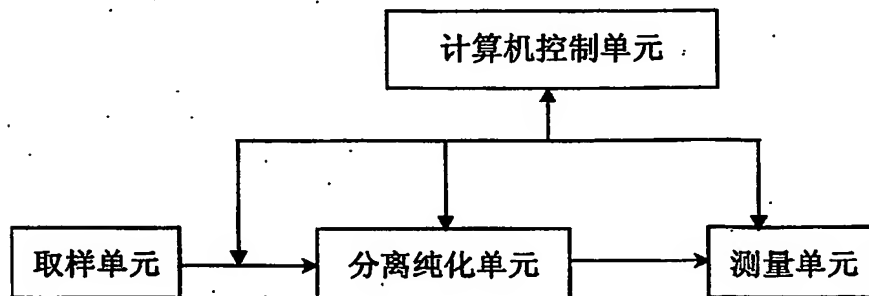


图 1

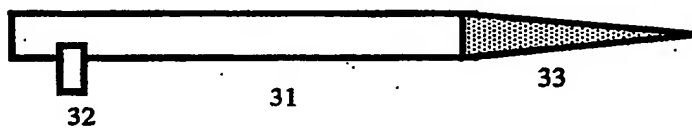


图 2

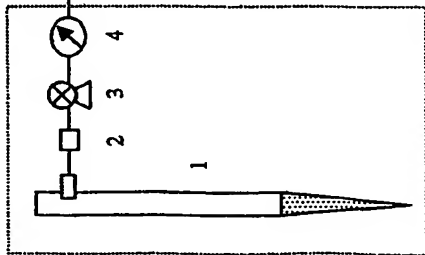
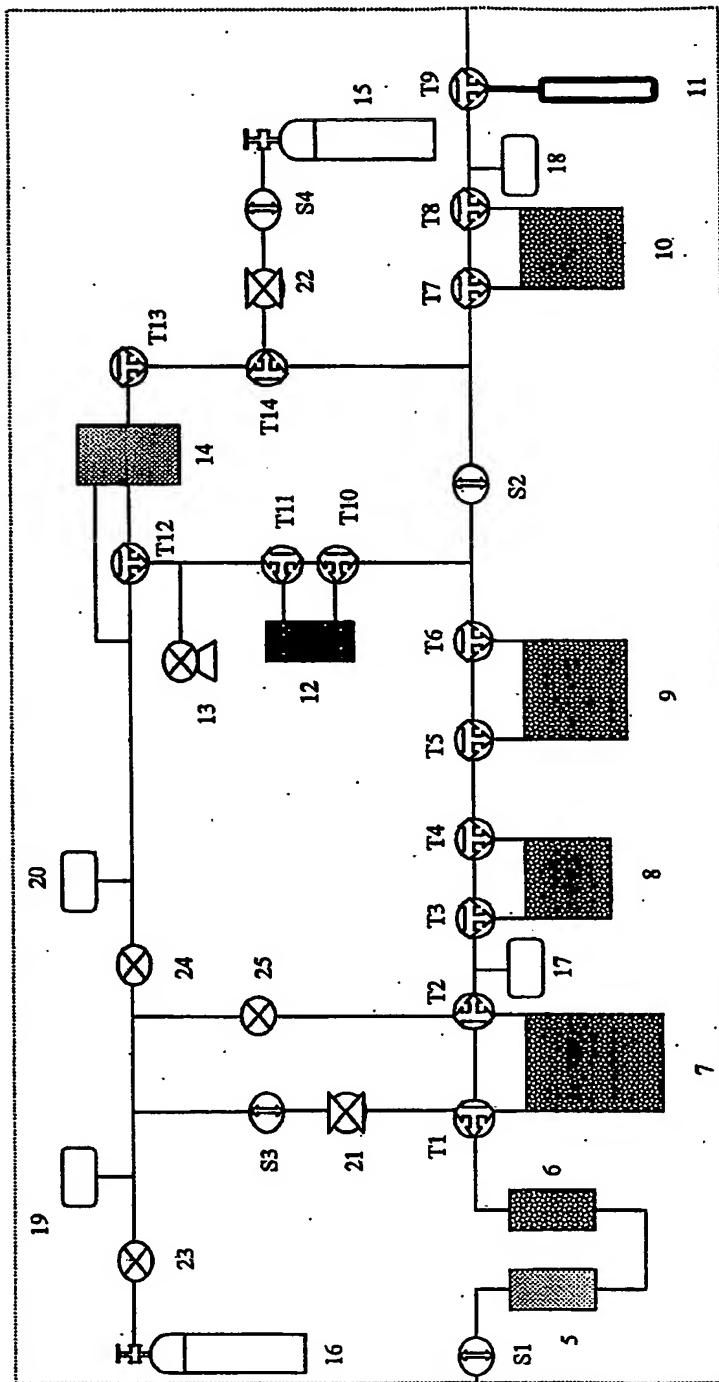


图 3

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN04/001470

International filing date: 20 December 2004 (20.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN
Number: 200310104086.4
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.